

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

## **IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning documents *will not* correct images,  
Please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

<p>(51) Classification internationale des brevets <sup>6</sup> :</p> <p>A01N 47/02, 25/34, 43/56, 25/00, A01M 1/24, 17/00 // (A01N 47/02, 25:34, 25:14, 25:12, 25:04) (A01N 43/56, 25:34, 25:14, 25:12, 25:04)</p>	<p>AI</p>	<p>(11) Numéro de publication internationale: <b>WO 98/21960</b></p> <p>(43) Date de publication internationale: 28 mai 1998 (28.05.98)</p>												
<p>(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR97/02066</p> <p>(22) Date de dépôt international: 17 novembre 1997 (17.11.97)</p> <p>(30) Données relatives à la priorité:</p> <table border="0"> <tr> <td>96118739.0</td> <td>22 novembre 1996 (22.11.96)</td> <td>EP</td> </tr> <tr> <td colspan="3">(34) Pays pour lesquels la demande régionale ou internationale a été déposée:</td> </tr> <tr> <td>97/01828</td> <td>11 février 1997 (11.02.97)</td> <td>FR</td> </tr> <tr> <td>97/08059</td> <td>20 juin 1997 (20.06.97)</td> <td>FR</td> </tr> </table> <p>(71) Déposant: RIIONE-POULENC AGROCHIMIE [FR/FR]; 1420, rue Pierre Baizet, F-69009 Lyon (FR).</p> <p>(72) Inventeurs: GRENET, Marc; 10, Val Fontaine, F-69290 Saint-Genis les Ollières (FR). KOBAYAKAWA, Masato; B-201, 724-1, Aoyado, Ami, Inashiki, Ibaraki 300-03 (JP). NAKAKURA, Norihiko; A-401, 3-25, Matsushiro, Tsukuba, Ibaraki 305 (JP). NAKATSUI, Takashi; Tsukuba 316, 8104-131, Kamigou, Ibaraki 305 (JP). MAURER, Günther; Burgunderstrasse 8, D-79395 Neuenburg (DE). TEUFEL, Eberhard; Schwarzwaldstrasse 46, D-79194 Gundelfingen (DE).</p>		96118739.0	22 novembre 1996 (22.11.96)	EP	(34) Pays pour lesquels la demande régionale ou internationale a été déposée:			97/01828	11 février 1997 (11.02.97)	FR	97/08059	20 juin 1997 (20.06.97)	FR	<p>(74) Mandataire: TETAZ, Franck; Rhône-Poulenc Agrochimie, DPI, Boite postale 9163, F-69263 Lyon Cedex 09 (FR).</p> <p>(81) Etats désignés: AL, AU, BA, BB, BG, BR, CA, CN, CU, CZ, EE, GE, HU, ID, IL, IS, JP, KP, KR, LC, LK, LR, LS, LV, MG, MK, MN, MX, NO, NZ, PL, RO, SG, SI, SK, SL, TR, TT, UA, UZ, VN, YU, brevet ARIPO (GH, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p>Publiée Avec rapport de recherche internationale.</p>
96118739.0	22 novembre 1996 (22.11.96)	EP												
(34) Pays pour lesquels la demande régionale ou internationale a été déposée:														
97/01828	11 février 1997 (11.02.97)	FR												
97/08059	20 juin 1997 (20.06.97)	FR												
<p>(54) Title: NOVEL SOLID COMPOSITIONS WITH BASE OF INSOLUBLE CELLULOSE DERIVATIVE AND 1-ARYL-PYRAZOLE DERIVATIVE</p> <p>(54) Titre: NOUVELLES COMPOSITIONS SOLIDES A BASE DE DERIVE CELLULOSIQUE INSOLUBLE ET DE DERIVE DE 1-ARYL-PYRAZOLE</p> <p>(57) Abstract</p> <p>The invention concerns a solid composition of a water-insoluble cellulose derivative containing an effective amount of at least a 1-arylpirazole derivative more particularly a composition in which the 1- arylpyrazole derivative is distributed homogeneously in the insoluble cellulose derivative, in particular in the form of a solid solution. The invention also concerns a method for preparing the above compositions and their use in fighting against insect pests, particularly against termites.</p> <p>(57) Abrégé</p> <p>La présente invention concerne une composition solide d'un dérivé de cellulose insoluble dans l'eau comprenant une quantité efficace d'au moins un dérivé de 1-arylpirazole plus particulièrement une composition dans laquelle le dérivé de 1-arylpirazole est distribué de façon homogène dans le dérivé de cellulose insoluble, en particulier sous forme de solution solide. L'invention concerne également un procédé de préparation des compositions ci-dessus et leur utilisation dans la lutte contre les insectes nuisibles, en particulier contre les termites.</p>														

# UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Bésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Belarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakhstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

# Nouvelles compositions solides à base de dérivé cellulosique insoluble et de dérivé de 1-aryl-pyrazole.

5 La présente invention concerne une nouvelle composition insecticide à base de dérivé de 1-aryl pyrazole, son procédé de préparation et son utilisation pour la lutte contre les insectes nuisibles.

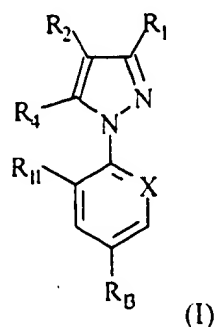
On connaît l'intérêt des 1-arylpyrazoles pour lutter contre les insectes, en particulier contre les termites, notamment par les demandes de brevets WO 87/3781, WO 93/6089, WO 94/21606 ou EP 295117. Différentes formulations de 1-arylpyrazoles  
10 sont décrites dans l'état de la techniques, notamment sous forme de poudres, de gels, de suspensions concentrées aqueuses ou encore de compositions émulsifiables à base d'un solvant faiblement polaire et d'un agent émulsifiant (WO 96/16544)

L'un des principaux problèmes pour la formulation d'un composé insecticide est celui d'éviter que le composé insecticide n'entre en contact avec l'utilisateur de la  
15 formulation.

L'objet de la présente invention consiste en une nouvelle formulation de dérivé de 1-arylpyrazoles concentrée homogène et stable dans le temps, qui est efficace contre les insectes nuisibles, en particulier contre les termites, tout en permettant une  
20 manipulation aisée et une sécurité améliorée.

La présente invention concerne donc une nouvelle composition solide d'un dérivé de cellulose insoluble dans l'eau comprenant une quantité efficace d'au moins un dérivé de 1-arylpyrazole.

De manière avantageuse, on entend par 1-arylpyrazole selon l'invention un  
25 composé de formule générale (I)



dans laquelle,

$R_1$  est un atome d'halogène ou un groupe CN ou méthyle ;

$R_2$  est  $S(O)_n R_3$ ;

30  $R_3$  est un radical alkyl ou haloalkyl;

$R_4$  représente un atome d'hydrogène ou d'halogène; un radical alkyl, haloalkyl,  $NR_5R_6$ ,  $-S(O)_mR_7$ ,  $C(O)R_7$ ,  $-C(O)O-R_7$ ,  $-N=C(R_9)(R_{10})$  ou  $-OR_8$ .

$R_5$  et  $R_6$  représentent indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un radical alkyl, haloalkyl,  $-C(O)alkyl$ ,  $-S(O)_rCF_3$ ; ou  $R_5$  et  $R_6$  peuvent former ensemble un radical alkylène divalent qui peut être interrompu par un ou deux hétéroatomes divalents, tels que l'oxygène ou le soufre;

$R_7$  représente un radical alkyl ou haloalkyl;

$R_8$  représente un radical alkyl, haloalkyl ou un atome d'hydrogène;

$R_9$  représente un radical alkyl ou un atome d'hydrogène;

$R_{10}$  représente un groupe phényl ou hétéroaryl éventuellement substitué par un ou plusieurs atomes d'halogène ou groupes tels que OH,  $-O-alkyl$ ,  $-S-alkyl$ ,  $-cyano$ , ou alkyl;

X représente un atome d'azote trivalent ou un radical  $C-R_{12}$ , les trois autres valences de l'atome de carbone faisant partie du cycle aromatique;

$R_{11}$  et  $R_{12}$  représentent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène ou d'halogène;

$R_{13}$  représente un atome d'halogène ou un groupe haloalkyl, haloalkoxy,  $-S(O)_qCF_3$  ou  $-SF_5$ ;

$m, n, q, r$  représentent, indépendamment l'un de l'autre, un nombre entier égal à 0, 1 ou 2;

sous réserve que, lorsque  $R_1$  est méthyle, alors  $R_3$  est un groupe haloalkyl,  $R_4$  est  $NH_2$ ,  $R_{11}$  est Cl,  $R_{13}$  est  $CF_3$ , et X est N.

Selon la présente invention, on entend par radicaux alkyle les radicaux alkyle à chaîne droite ou ramifiée, et comprennent généralement de 1 à 6 atomes de carbone. Cette définition s'applique également aux restes alkyle des radicaux comprenant une partie alkyle, comme les radicaux alkoxy, alkylthio, alkylcarbonyl, haloalkyl ou haloalkoxy.

De manière avantageuse, le cycle formé par le radical alkylène divalent représentant  $R_5$  et  $R_6$  ainsi que par l'atome d'azote auxquels  $R_5$  et  $R_6$  sont rattachés, est un cycle à 5, 6 ou 7 chaînons.

Selon la présente invention, on entend par atome d'halogène les atomes de fluor, de chlore, de brome ou d'iode, de préférence de fluor ou de chlore. Cette définition s'applique également aux atomes d'halogène des radicaux haloalkyl ou haloalkoxy.

Une classe préférée de composés de formule (I) est constituée par les composés tels que  $R_1$  est CN, et/ou  $R_3$  est haloalkyl, et/ou  $R_4$  est  $NH_2$ , et/ou  $R_{11}$  et  $R_{12}$  sont indépendamment l'un de l'autre un atome d'halogène, et/ou  $R_{13}$  est haloalkyl.

Un composé de formule (I) tout particulièrement préféré dans l'invention est le  
1-[2,6-Cl<sub>2</sub> 4-CF<sub>3</sub> phenyl] 3-CN 4-[SO-CF<sub>3</sub>] 5-NH<sub>2</sub> pyrazole,  
dénommé ci-après fipronil.

5 La préparation de composés de formule (I) peut être faite selon l'un ou l'autre des  
procédés décrits dans les demandes de brevets WO 87/3781, 93/6089, 94/21606 ou  
européenne 295117, ou tout autre procédé relevant de la compétence de l'homme du  
métier spécialiste de synthèse chimique.

Le dérivé de cellulose insoluble peut être sous forme de poudre, de particules, de  
granulés, de fibres, de nappes tissées ou non tissées, etc.

10 Le dérivé de cellulose insoluble est avantageusement un ester aliphatique de  
cellulose, de préférence un acétate de cellulose, plus préférentiellement un acétate de  
cellulose dont le degré de polymérisation est compris entre 150 et 250 unités, de  
préférence entre 150 et 220 et/ou un degré d'acétylation compris entre 1,2 et 2,8, de  
préférence compris entre 1,9 et 2,5.

15 La quantité efficace de dérivé de 1-arylpyrazole dans la composition selon  
l'invention sera fonction de la forme finale de la composition insecticide, de son usage  
et des insectes cibles de ladite composition.

De manière avantageuse, la quantité efficace de dérivé de 1-arylpyrazole dans la  
composition selon l'invention, est comprise entre 0,0001 et 50 % en poids par rapport au  
20 poids total de la composition, de préférence entre 0,05 et 25 % en poids.

La composition selon l'invention peut être sous différentes formes solides, sous  
forme de fibres, de nappes tissées ou non tissées obtenues avec lesdites fibres, sous  
forme de particules solides ou encore de granulés.

25 Pour une composition sous forme de fibres, la quantité efficace de dérivé de 1-  
arylpyrazole est avantageusement comprise entre 0,1 et 15 % en poids.

Pour une composition sous forme de nappes tissées ou non tissées, la quantité  
efficace de dérivé de 1-arylpyrazole est comprise entre 0,01 et 25 g/m<sup>2</sup>,  
avantageusement comprise entre 0,1 et 10 g/m<sup>2</sup>, voire pour certaines utilisations  
comprise entre 1 et 5 g/m<sup>2</sup>.

30 Pour une composition sous forme de particules, la quantité efficace de dérivé de  
1-arylpyrazole est avantageusement comprise entre 0,05 et 10 % en poids.

Pour une composition sous forme de granulés, la quantité efficace de dérivé de  
1-arylpyrazole est avantageusement inférieure à environ 10 % en poids, de préférence  
inférieure à 7 % en poids, plus préférentiellement comprise entre 0,05 et 5 % en poids.

35 Fibres

Lorsque la composition selon l'invention est sous forme de fibres, les fibres sont

5 coupées en fragments de taille en général comprise entre environ 2 et environ 30 mm, de préférence entre environ 6 et environ 18 mm. En outre, les fibres de la composition selon l'invention peuvent présenter une section de forme diverse, telle que circulaire, en "Y", en "X", ou en "I". Leur poids par unité de longueur varie de environ 1 à environ 25 decitex, un domaine de 1 à 5 decitex étant plus particulièrement préféré pour un relargage plus efficace du 1-arylpyrazole dans le temps. Un decitex est le poids exprimé en gramme pour 10 000 m de fibre. Le diamètre moyen correspondant est en général compris entre environ 10 et environ 100  $\mu\text{m}$ , de préférence de 15 à 50  $\mu\text{m}$ .

#### Nappes

10 Lorsque la composition selon l'invention est sous forme de nappe tissée ou non tissée obtenue avec les fibres ci-dessus, elle a de préférence une épaisseur comprise entre environ 0,05 mm et environ 2 cm, de préférence entre 0,1 et 1 cm, et selon l'usage, plus préférentiellement entre 1 et 5 mm. Le poids par  $\text{m}^2$  de la nappe selon l'invention est avantageusement compris entre environ 1 et environ 2500  $\text{g}/\text{m}^2$ . Il dépendra  
15 notamment de l'usage ultérieur de la nappe selon l'invention. Dans le cas d'une nappe devant être déposée sous les fondations d'une maison pour lutter contre les termites, le poids par  $\text{m}^2$  de la nappe selon l'invention est de préférence compris entre 100 et 1000  $\text{g}/\text{m}^2$ . Dans le cas d'une nappe utile comme support de germination et de culture de semences, en particulier du riz, pour les protéger contre les insectes, le poids par  $\text{m}^2$  de  
20 la nappe selon l'invention est avantageusement compris entre 5 et 100  $\text{g}/\text{m}^2$ , de préférence compris entre 10 et 70  $\text{g}/\text{m}^2$ .

Selon un mode de réalisation préférentiel de l'invention, la nappe a une perméabilité à l'air compris entre environ 50 et environ 10 000  $\text{l.s}^{-1}.\text{m}^{-2}$ , de préférence compris entre 70 et 5000  $\text{l.s}^{-1}.\text{m}^{-2}$ . La perméabilité à l'air est mesurée par la quantité  
25 d'air qui traverse deux surfaces opposées d'une surface standard de la nappe (environ 20 à 50  $\text{cm}^2$ ) selon l'une des méthodes standard équivalentes suivantes: ISO9237, AFNOR G07-111, ASTM D737 ou DIN 53887.

Les dimensions des nappes tissées ou non tissées selon l'invention vont varier selon leur mode de fabrication et leur usage. Il peut s'agir par exemple d'une nappe de  
30 grandes dimensions pour être déposée sous les fondations d'une maison pour lutter contre les termites. Dans ce cas, la largeur de la nappe selon l'invention est comprise entre environ 20 cm et environ 4 m, avantageusement entre 30 cm et 3 m.

Lorsque la nappe selon l'invention est employée comme support de semences et de cultures, elle peut être avantageusement employée dans une caissette de semis. Les  
35 caissettes de semis, également dénommées en anglais "seeding box" ou "nursery box", sont couramment utilisées par les riziculteurs pour obtenir, après semis, des plantules de



riz qui sont ensuite commodément repiquées (ou transplantées) dans des rizières immergées, généralement par des moyens mécaniques. La nappe selon l'invention est très simplement placée par le cultivateur de riz dans une caissette de semis. Il suffit pour cela de la déposer sur une première couche de terre de hauteur en général comprise entre 1 et 5 cm. Les grains de riz sont semés sur la nappe, et l'ensemble est recouvert d'une seconde couche de terre de hauteur en général comprise entre 0,5 et 2 cm. La hauteur de la première couche de sol est en général comprise entre 1 et 5 cm. La hauteur de la seconde couche de sol, encore appelée couche superficielle, est avantageusement comprise entre 0,5 et 2 cm, de préférence entre 1 et 2 cm. Le fond de la caissette peut être recouvert, sous la première couche de sol, d'un papier qualifié habituellement en anglais de "liner" de poids par unité de surface convenable. Cette variante est particulièrement avantageuse lorsque les caissettes de semis sont entreposées sur le sol, durant la période de temps s'écoulant entre le semis et le repiquage. En effet, en l'absence d'une telle couche de papier, les racines des plantules de riz seraient susceptibles de traverser le fond de la caissette (percé de multiples trous pour faciliter l'écoulement de l'eau d'arrosage), et de s'enraciner dans le sol : ce qui pourrait endommager les plantules de riz, et générerait considérablement l'enlèvement des caissettes en vue du repiquage. Le poids par unité de surface du liner est en général comprise entre 20 et 80 g/m<sup>2</sup>, de préférence entre 30 et 50 g/m<sup>2</sup>. La taille de la caissette de semis et de la nappe est choisie habituellement pour correspondre à 100 à 300 caissettes par hectare de culture, de préférence 200 caissettes. Ces caissettes sont généralement des rectangles de longueur habituellement comprise entre 50 et 65 cm, et de largeur comprise entre 20 et 35 cm. Un rectangle de 58 sur 28 cm est couramment utilisé. La quantité de semences de riz contenue dans les caissettes correspond à un semis de 10 à 300 kg/ha, de préférence de 20 à 200 kg/ha.

#### Particules

Lorsque la composition solide selon l'invention est sous forme de particules, il s'agit avantageusement de microparticules de forme sensiblement sphérique et d'une taille comprise entre environ 0,3 et environ 200 µm, de préférence entre 1 et 50 µm, encore plus préférentiellement entre 5 et 20 µm. Par le terme sensiblement sphérique, on entend selon l'invention une forme qui peut être approchée de façon géométrique par une sphère ou un ellipsoïde, et qui peut être décrite par un seul paramètre de taille. Ces microparticules présentent une tenue en suspension dans l'eau avantageuse.

Selon mode préférentiel de réalisation de l'invention, les microparticules sont creuses et se présentent sous la forme d'une enveloppe ou coquille d'épaisseur comprise entre 0,1 et 3 µm, de préférence entre 0,5 et 1,5 µm. Une telle épaisseur est

particulièrement appropriée pour les termites qui peuvent consommer les microparticules avec davantage de facilité, améliorant l'efficacité des dérivés de 1-arylpyrazole contre ces insectes.

Une technique de mesure avantageuse pour la mesure de l'épaisseur de l'enveloppe consiste à inclure 0,1 g de microparticules dans un gel d'agarose à 5%, à porter le dit gel à une température de - 40°C, et à procéder, à cette température, à la coupe par une lame d'acier. La surface de coupe est alors observée par microscopie à balayage environnementale, l'échantillon étant placé dans une chambre d'observation en présence de vapeur d'eau à une pression comprise entre 5 et 12 mmHg. Un grossissement d'environ 1000 est utilisé.

#### Granulés

— Les granulés selon l'invention ont de préférence une longueur comprise entre environ 0,5 et 2 mm, de préférence d'environ 1 mm, et un diamètre moyen compris entre environ 0,5 et 2 mm, de préférence d'environ 1 mm.

Une telle faillé de granulés est particulièrement adaptée pour la lutte contre les termites.

La composition selon l'invention peut comprendre en outre des additifs usuels entrant dans la préparation des différentes formes ci-dessus. Parmi ces additifs, on peut citer les liants, les colorants, les agent tensio-actifs, les diluants ou les plastifiants.

Les liants sont particulièrement appropriés pour la préparation de nappes fibreuses tissées ou non tissées selon l'invention. Parmi les liants utilisés, on préfère un liant soluble ou dispersable dans l'eau, en général sous forme de fibres coupées. De tels liants sont bien connus dans l'art. Ce sont des polymères hydrosolubles ou hydrodispersables, qui sont soit des polymères naturels tels que des polysaccharides, soit des polymères semi-synthétiques tels que la carboxyméthylcellulose et ses sels, soit des polymères synthétiques, tels que l'alcool polyvinylique ou la polyvinylpyrrolidone. L'alcool polyvinylique est particulièrement préféré.

Dans les nappes selon l'invention, le rapport poids de liant/ poids de fibres comprenant le produit agrochimique est en général compris entre 1 et 20 %, de préférence entre 5 et 15 %.

Les agents tensioactifs et les diluants sont particulièrement appropriés pour les compositions selon l'invention sous forme de particules qui peuvent être avantageusement employées dans des compositions pesticides comprenant au moins 50 %, de préférence au moins 95 % de particules telles que décrites précédemment, en combinaison avec au moins un agent tensio-actif, et éventuellement un diluant.

L'agent tensioactif peut être un agent dispersant ou mouillant de type ionique ou

non ionique ou un mélange de tels agents tensioactifs. On peut citer par exemple des sels d'acides polyacryliques, des sels d'acides lignosulfoniques, des sels d'acides phénolsulfoniques ou naphthalènesulfoniques, des polycondensats d'oxyde d'éthylène sur des alcools gras ou sur des acides gras ou sur des amines grasses, des phénols substitués  
5 (notamment des alkylphénols ou des arylphénols), des sels d'esters d'acides sulfosucciniques, des dérivés de la taurine (notamment des alkyltaurates), des esters phosphoriques d'alcools ou de phénols polyoxyéthylés, des esters d'acides gras et de polyols, les dérivés à fonction sulfates, sulfonates et phosphates des composés précédents.

10 Par le terme "diluant", on entend selon l'invention une matière organique ou minérale, naturelle ou synthétique, avec laquelle les particules selon l'invention sont combinées pour faciliter leur application sur les lieux à traiter. Ce support peut être solide (argiles, silicates naturels ou synthétiques, silice, résines, cires, etc...) ou liquide (généralement l'eau).

15 Selon une variante préférée, la nature et la dose du (ou des) agents tensio-actifs sont choisies de telle sorte que le temps de mouillabilité de la composition solide soit comprise entre 10 secondes et 3 minutes, de préférence entre 10 et 50 secondes, et le taux de suspensibilité soit supérieur à 50 %, de préférence à 70%. On utilise les définitions suivantes pour les expressions "temps de mouillabilité", et "taux de  
20 suspensibilité".

Le temps de mouillabilité est mesuré selon la technique MT 53.3.1 décrite dans le CIPAC HANDBOOK, volume 1 pages 966-967, édité par G R Raw en 1970. Il consiste essentiellement à mesurer le temps de mouillage de 5 g de composition solide sur 100 ml d'eau.

25 Le taux de suspensibilité est mesuré selon la technique MT 15.1 note 4 décrite dans le CIPAC HANDBOOK, volume 1 pages 861-865. Il consiste essentiellement à verser 2,5 g de composition solide dans une éprouvette de 250 ml contenant 250 ml d'eau dure, à retourner 30 fois l'éprouvette et son contenu, à laisser reposer 30 mn et à mesurer la masse de matière contenue dans les 25 ml (10 % du volume de l'éprouvette)  
30 inférieurs de l'éprouvette ; le taux de suspensibilité est alors exprimé par le pourcentage de matière restant en suspension dans les 90 % supérieurs de l'éprouvette.

Pour obtenir la composition solide selon l'invention, on mélange intimement les particules dans des mélangeurs appropriés avec les substances additionnelles. On obtient par là des poudres à pulvériser dont la mouillabilité et la mise en suspension sont  
35 avantageuses et que l'on peut mettre en suspension avec de l'eau à toute concentration désirée pour préparer le liquide destiné à être pulvérisé.

Les agents plastifiants sont employés de préférence pour la préparation des compositions selon l'invention sous forme de granulés. Dans ce cas, la quantité de plastifiant est avantageusement supérieure ou égale à 10 % en poids par rapport au poids total de la composition, de préférence supérieure à environ 20 % en poids, plus  
5 préférentiellement comprise entre 20 et 50 % en poids.

Parmi les plastifiants usuels on peut citer tous les plastifiants connus comme plastifiants de l'acétate de cellulose, en particulier ceux décrits dans [référence à compléter], et plus particulièrement les esters de polyols comme le triacétate de glycérol (triacétine) ou le diacétate de triéthylène glycol, ou les esters d'acides carboxyliques  
10 hydroxylés comme les esters d'acide citrique ou d'acide phtalique.

Selon un mode préférentiel de réalisation de l'invention, le dérivé de 1-arylpirazole est distribué de façon homogène dans le dérivé de cellulose insoluble, plus préférentiellement sous forme de solution solide.

Selon la présente invention, on entend par "solution solide", une distribution  
15 moléculaire homogène du dérivé de 1-arylpirazole dans le dérivé de cellulose.

De manière plus préférentielle, la solution solide ne comprend substantiellement pas de cristaux du dérivé de 1-arylpirazole lors de l'observation au microscope électronique à balayage de la composition solide ou d'une fraction ou d'une coupe de cette composition, au grossissement de 30 000.

De manière avantageuse, la composition solide selon l'invention ne comporte sensiblement pas de pores. Par l'expression "ne comporte sensiblement pas de pores", on entend selon l'invention que les pores présents dans la composition solide selon l'invention ont un diamètre inférieur à environ 10 nanomètres, de préférence inférieurs à 2 nanomètres. Une telle caractéristique peut également être observée au moyen d'un  
20 microscope électronique à balayage. Du fait de l'absence de pores, le dérivé de 1-arylpirazole n'est pas présent dans les pores mais mélangé de manière uniforme avec le dérivé de cellulose insoluble. Cette propriété particulièrement avantageuse permet d'écarter les risques liés au contact direct de la peau de l'utilisateur avec le composé insecticide.

La présente invention concerne également un procédé de préparation des compositions selon l'invention, ledit procédé consistant à mélanger le dérivé de cellulose et les dérivés de 1-arylpirazoles, seuls ou éventuellement en présence d'un solvant ou d'un additif appropriés puis à leur donner la forme finale appropriée à l'usage qui en sera fait.

35 Selon un mode préférentiel de réalisation de l'invention, on effectue une fusion du dérivé de cellulose insoluble et des dérivés de 1-arylpirazoles, seuls ou

éventuellement en présence d'un solvant ou d'un additif appropriés, en particulier pour la préparation de compositions où le dérivé de 1-arylpirazole est distribué de façon homogène dans le dérivé de cellulose insoluble.

5 Pour la préparation de fibres, le 1-arylpirazole est incorporé dans les fibres par mélange du produit en solution dans un premier solvant organique approprié pour solubiliser les dérivés de 1-arylpirazole, avec une solution du dérivé de cellulose dans un second solvant organique approprié pour solubiliser le dérivé de cellulose, les premier et second solvants organiques étant compatibles et de préférence identiques. Le mélange est alors extrudé à travers une filière appropriée, généralement métallique, et solidifié par évaporation du ou des solvants. La fibre ainsi préparée est alors coupée en fragments à la taille souhaitée. Le solvant approprié est de manière avantageuse l'acétone.

10 Les particules selon l'invention peuvent être préparées selon un procédé analogue par mise en solution du dérivé de 1-arylpirazole et du dérivé de cellulose dans un solvant approprié, avantageusement l'acétone, puis par pulvérisation de la dite solution, et séchage. Un dispositif approprié à cet effet est, notamment, un atomiseur équipé d'une buse multi-fluide, dans laquelle la solution organique est pulvérisée par de l'air à une pression comprise entre 2 et 8 bar, de préférence entre 4 et 6 bar, la pulvérisation se faisant en présence d'un courant d'air de séchage porté à une température comprise entre 80 et 160 °C, de préférence entre 90 et 110 °C, à un débit compris entre 30 et 150 m<sup>3</sup> normaux par heure.

20 Les granulés selon l'invention sont avantageusement préparés par coextrusion, le dérivé de cellulose, le dérivé de 1-arylpirazole et éventuellement le plastifiant introduits ensembles ou prémélangés puis introduits dans une trémie d'alimentation d'une extrudeuse, le mélange fondu étant extrudé au travers d'une filière appropriée pour obtenir des nouilles du diamètre recherché, lesquelles sont ensuite coupées à la longueur souhaitée.

30 La présente invention concerne enfin un procédé de lutte contre les insectes, de préférence contre les termites, caractérisé en ce que l'on applique une dose efficace d'au moins un dérivé de 1-arylpirazole sous la forme d'une composition telle que définie précédemment, en un lieu fréquenté ou susceptible d'être fréquenté par les dits insectes.

La composition selon l'invention est particulièrement appropriée pour la lutte contre les termites. La dose efficace appliquée dépend de la nature du sol ou du matériau de construction, et de la persistance d'action recherchée. Cette dose est comprise généralement entre 0,05 mg/m<sup>2</sup> et 5 g/m<sup>2</sup>, de préférence entre 0,1 mg/m<sup>2</sup> et 0,5 g/m<sup>2</sup>.

35 La composition sous forme de particules peut être appliquée par pulvérisation ou

par injection sur ou dans le lieu à traiter. Le volume du liquide de pulvérisation ou d'injection est généralement compris entre 1 et 5 l/m<sup>2</sup>.

La composition sous forme de nappe est avantageusement employée pour protéger contre les termites les fondations des immeubles, la nappe étant déposée sur le sol avant la réalisation des fondations. Lorsque l'on emploie la nappe pour border les creux des fondations d'immeubles, les bandes sont avantageusement disposées de manière parallèle les unes aux autres avec un recouvrement des unes et des autres sur la longueur requise. Un avantage important de la nappe selon l'invention est que son efficacité est maintenue même lorsque les bandes ne se chevauchent pas complètement, et même si elles comprennent un nombre substantiel de coupures, de trous ou de déchirures.

— Les exemples suivants sont donnés à titre purement illustratif de la présente invention et ne doivent en aucun cas être interprétés comme en limitant la portée. Dans ces exemples, le composé de formule (I) utilisé est le :

15 1-[2,6-Cl<sub>2</sub> 4-CF<sub>3</sub> phenyl] 3-CN 4-[SO-CF<sub>3</sub>] 5-NH<sub>2</sub> pyrazole.

encore appelé fipronil. Il est entendu que les mêmes exemples peuvent être réalisés avec d'autres dérivés de 1-arylpyrazole. Les pourcentages sont des pourcentages pondéraux.

#### 20 **Exemple I: Nappe pour protéger les fondations des immeubles contre les termites**

##### **Exemple I.1**

On dissout de l'acétate de cellulose et du fipronil dans l'acétone, de façon à obtenir une solution de filage contenant (pourcentage en poids) :

25	acétate de cellulose :	30 %
	fipronil :	1 %
	acétone :	69 %

Cette solution est extrudée à travers une filière appropriée dans une zone où circule un courant d'air chaud où un filament se forme par évaporation du solvant. Ce filament continu, de section circulaire, est découpé en fragments de 18 mm de longueur. Ces fragments ont un diamètre d'environ 80 µm et un poids linéaire de 15 décitex. Des sections de ces fragments sont examinées par microscopie électronique à balayage avec un grossissement de 30 000: on n'observe pas de pores, ni de cristaux de fipronil. La teneur en fipronil de la fibre est d'environ 3 %.

On mélange les fragments précédents avec des fibres d'alcool polyvinylique de 2 mm de longueur comme liant, à raison de 10 % en poids d'alcool polyvinylique. Ce mélange est traité par agglomération au moyen d'une machine de fabrication de papier

conventionnelle. La nappe non tissée obtenue à l'aspect de papier, a une épaisseur de 2 mm, un poids par unité de surface égal à 150 g/m<sup>2</sup>, et une teneur en fipronil d'environ 3 g/m<sup>2</sup>. La perméabilité à l'air de cette nappe non tissée est de 2000 l. s<sup>-1</sup>. m<sup>-2</sup>.

Un disque de 30 mm de cette nappe non tissée est posée sur un tableau de bois horizontal et employé pour fermer l'extrémité ouverte d'une chabre cylindrique verticale d'une longueur de 110 mm et un diamètre interne de 25 mm. Cette chambre est remplie aux deux tiers de sa hauteur avec du sable ordinaire. 50 termites de l'espèce *Reticulitermesantonensis* sont introduites dans le tiers supérieur de la chambre. Le sable est maintenu à un taux constant d'humidité durant le test, en introduisant quotidiennement de l'eau (1 volume d'eau pour 4 volumes de sable). Le disque non tissé est scellé à la chambre verticale au moyen d'une colle appropriée, non toxique pour les termites. Après 4 jours, on observe un taux de mortalité de 100 %. Le taux de mortalité observé sur un dispositif de contrôle avec le même disque sans fipronil est de 0 %. Ce test démontre l'excellente efficacité des nappes selon l'invention contre les termites.

#### 15 Example I.2

On reproduit le test de l'exemple I.1 en introduisant des termites de l'espèce *Heterotermes indicola* à la place de *Reticulitermes antonensis*. Après 5 jours, on observe les mêmes résultats que pour l'exemple I.1.

#### 20 Example I.3

On reproduit l'exemple I.1 avec un disque de 30 mm, lequel comprend un trou de 1 cm en son centre, en parallèle avec un disque de 30 mm disk non troué, pour des nappes qui ont des teneurs en fipronil de 0.5 g/m<sup>2</sup>, 3 g/m<sup>2</sup> et 6 g/m<sup>2</sup>. L'efficacité de ces disques, mesurée en nombre de jours nécessaires pour observer un taux de mortalité de 100 % est reportée dans le Tableau ci-dessous.

25

Teneur en fipronil	0.5 g/m <sup>2</sup>	3 g/m <sup>2</sup>	6 g/m <sup>2</sup>
disque troué	7 jours	4 jours	2 jours
disque non troué	7 jours	4 jours	2 jours

Ces résultats démontrent que l'efficacité de la nappe selon l'invention est préservée même lorsqu'elle est trouée.

#### Example I.4

30 Quatre disques de 30 mm de fibres d'acétate de cellulose avec une teneur en fipronil de 0, 0.5, 3 et 6 g/m<sup>2</sup> sont obtenus par le procédé de l'exemple I.1. Ces quatre disques sont employés dans des dispositifs d'essais comparables à celui décrit dans l'exemple I.1. Chaque disque est déposé sur un tableau de bois horizontal A. Un second

tableau de bois horizontal B, de 1 cm d'épaisseur, est posé sur le disque et une chambre cylindrique verticale comme dans l'exemple I.1, est fixée sur le tableau de bois B de manière que le disque et la chambre verticale soient co-axiaux

On reproduit l'essai de l'exemple I.1 en introduisant 250 termites dans chacun des quatre dispositifs d'essais. Les résultats suivants sont observés après 3 semaines. Pour le disque sans fipronil: le taux de mortalité est de 0 %; de plus, le tableau B est percé par les termites, un trou de 1 cm de diamètre est observé sur le disque, de même que des signes d'attaques par les termites du tableau A. Pour le disque avec une teneur en fipronil de 0,5 g/m<sup>2</sup>: Le taux de mortalité est de 98 %; le tableau B est percé, de même que le disque avec un trou de 3 mm de diamètre, mais le tableau A ne présente aucun signe d'attaque par les termites. Pour le disque avec une teneur en fipronil de 3 g/m<sup>2</sup>: le taux de mortalité est de 100 %; le tableau B est percé de même que le disque avec un trou de 1 mm de diamètre, mais le tableau A ne présente aucun signe d'attaque par les termites. Pour le disque avec une teneur en fipronil de 6 g/m<sup>2</sup>: le taux de mortalité est de 100 %; le tableau B n'est pas percé par les termites et le disque comme le tableau A ne présentent pas de signes d'attaque par les termites.

#### **Exemple I.5**

On reproduit l'exemple I.1 avec trois diques de nappe non tissée contenant du fipronil à des teneurs de 0,5, 3 et 6 g/m<sup>2</sup>. Les diques sont préalablement maintenus pendant 3 semaines dans un sol non stérile, avec une atmosphère de 80% d'humidité relative et une température de 30 °C. Après 6 jours, on observe un taux de mortalité de 100 % pour les trois nappes.

Ce test montre que les nappes selon l'invention conservent leur efficacité même lorsqu'elles sont enterrées dans le sol pendant un certain temps.

#### **Exemple II: Nappe pour caissette de semis**

##### **Exemple II.1**

On utilise un acétate de cellulose dont le degré d'acétylation est 2,5, que l'on solubilise avec du fipronil dans l'acétone, de façon à obtenir une solution de filage contenant (pourcentage en poids) :

acétate de cellulose :	33 %
fipronil :	2 %
acétone :	65 %

Cette solution visqueuse est extrudée à travers une filière appropriée dans une zone où circule un courant d'air chaud où un filament se forme par évaporation du solvant. Ce filament continu, de section circulaire, est découpé en fragments de 12 mm.



Ces fragments ont un diamètre d'environ 80 µm et un poids linéaire de 15 decitex. Des sections de ces fragments sont examinées par microscopie électronique à balayage avec un grossissement de 30 000: on n'observe pas de pores, ni de cristaux de fipronil. La teneur en fipronil de la fibre est de 6 %. On mélange les fragments précédents avec de l'alcool polyvinylique sous forme de fibres de 2 mm de longueur, à raison de 10 g d'alcool polyvinylique pour 100 g d'acétate de cellulose avec fipronil. Ce mélange est traité par agglomération au moyen d'une machine de fabrication de papier. La nappe non tissée obtenue a l'aspect de papier, a une épaisseur de 1.5 mm, un poids par unité de surface égal à 55 g/m<sup>2</sup>, et contient une quantité de fipronil d'environ 3 g/m<sup>2</sup>. Son taux de biodégradabilité après 6 mois est supérieur à 80 %.

**Exemple II.2: Effet de l'application en caissette de semis du non tissé de l'exemple 1 sur la protection du riz en rizière immergée contre la cicadelle (*Nilaparvata lugens*) et l'enrouleuse des feuilles (*Cnaphalacrosis medicalis*)**

On découpe dans la nappe préparée selon l'exemple II.1, des rectangles de 28 sur 58 cm. On tapisse le fond de caissettes de semis (de 28 sur 58 cm de dimensions intérieures) et d'une hauteur de 3 cm, d'un papier de densité 37 g/m<sup>2</sup> sur lequel on répand une première couche de sol de 2 cm de hauteur. La nappe rectangulaire selon l'invention, précédemment découpée, est posée sur cette couche. 250 g de grains de riz (variété Koshihikari) sont alors semés, puis une deuxième couche de sol de 1 cm de hauteur est disposée pour recouvrir les grains. Chaque caissette de semis ainsi préparée contient 0.5 g de fipronil. Les caissettes de semis sont alors placées pendant 3 jours dans une enceinte à une température de 30 °C et une humidité relative de 100 %. On observe, 3 jours après semis, un taux de root-up sensiblement égal à 0%. On place ensuite les caissettes de semis en serre durant 11 jours, à une température moyenne de 20°C, et une humidité relative de 60 %. Quatorze jours après semis, on procède au repiquage des plantules de riz en rizière immergée. Trente neuf jours après repiquage, on prélève dans la rizière 2 plants entiers de riz, que l'on introduit dans un tube à essai au fond duquel a été placé un tampon en coton imbibé d'eau. On procède alors à l'infestation en introduisant dans le dit tube à essai 10 insectes ravageurs connus sous le terme anglais de "brown planthopper", également sous la dénomination latine *Nilaparvata lugens*, ou encore en français "cicadelle". Trois jours après l'infestation, on compte le nombre d'insectes morts que l'on divise par le nombre d'insectes introduits et on obtient un taux de mortalité de 74 %. Egalement trente neuf jours après repiquage, on prélève dans la rizière 2 feuilles de plants de riz, que l'on introduit dans une boîte de Pétri. On procède alors à l'infestation en introduisant dans la dite boîte de Pétri 5 larves d'insectes ravageurs connus sous le terme anglais de "rice leafhopper", en latin *Cnaphalacrosis*

*medicalis*, ou encore en français "enrouleuse des feuilles". Cinq jours après l'infestation, on compte le nombre de larves mortes que l'on divise par le nombre total de larves introduites et on obtient un taux de mortalité de 62 %. Cet exemple montre que la nappe selon l'invention appliquée commodément au moment du semis ne nuit pas à la germination des graines et procure de plus aux plants de riz, plus d'un mois après repiquage en rizière immergée, une bonne protection contre des insectes nuisibles.

### Exemple II.3

On répète le mode opératoire de l'exemple II.1, en préparant une fibre contenant 13 % en poids de fipronil, en coupant des fragments de fibre d'une longueur de 6 mm, et en préparant une nappe non tissée de poids par unité de surface égal à 25 g/m<sup>2</sup>. Cette nappe a une épaisseur de 1 mm et contient environ 3 g/m<sup>2</sup> de fipronil. Son taux de biodégradabilité après 6 mois est également supérieur à 80 %.

### Exemple II.4: Etude en laboratoire du root-up de grains de riz semés sur les nappes préparées selon les exemples II.1 et II.3

On utilise, dans le but de cette étude de laboratoire, des micro-caissettes de semis spécifiques, de dimensions 11 sur 16 cm et de hauteur 3 cm. De telles caissettes de semis ne sont habituellement pas utilisées dans les conditions de la pratique par les cultivateurs de riz. On applique de façon analogue à celle décrite à l'exemple II.2 dans chacune de ces deux micro-caissettes respectivement une nappe non tissée préparée selon l'exemple II.1, et une nappe non tissée préparée selon l'exemple II.3. 400 grains (soit 13.3 g) de grains de riz (variété Koshihikari) sont semés dans chaque cas. Une telle densité de semis est inférieure environ de moitié à celle habituellement pratiquée par les agriculteurs, et entraîne généralement un phénomène de root-up plus important. Dans les 2 cas, la hauteur de la couche de sol inférieure, située sous la nappe non tissée, est de 2 cm, et la hauteur de la couche de sol supérieure, recouvrant les graines, est de 0.8 cm. Cette hauteur de la couche superficielle, inférieure à la hauteur minimale de 1 cm généralement recommandée, est habituellement un facteur aggravant le phénomène de root-up.

Ces 2 caissettes de semis sont placées pendant 3 jours dans une enceinte à une température de 28 °C et avec une humidité relative de 100%. 3 jours après semis, on mesure par estimation le nombre de grains de riz ayant donné lieu au phénomène de root-up, c'est-à-dire le nombre de graines qui à cause de la croissance de leur racine ont été soulevées au-dessus de la couche de sol supérieure, lequel nombre est divisé par le nombre de grains semés, pour obtenir un taux de root-up.

On obtient ainsi pour la nappe préparée :

- selon l'exemple II.1 un taux de root-up de 9 % ; et

- selon l'exemple II.3 un taux de root-up de 4 %.

L'exemple II.4 montre que, même dans des conditions d'application sévères, en ce sens qu'elles favorisent normalement un taux de root-up élevé, les nappes selon l'invention donnent lieu à un taux de root-up qui est acceptable par le cultivateur de riz.

5

### Exemple III: Microparticules

#### Exemple III.1

On utilise un acétate de cellulose ayant un degré de polymérisation compris entre 150 et 220 et un degré d'acétylation compris entre 2,2 et 2,5. L'acétate de cellulose est dissous avec le fipronil dans l'acétone, sous agitation, pour obtenir une solution contenant :

—acétate de cellulose	:	10 %
fipronil	:	1 %
acétone	:	89 %

15

Cette solution est filtrée sur un tamis non tissé d'ouverture de maille supérieure à 5  $\mu\text{m}$ . Puis elle est dirigée vers un atomiseur, à un débit de 1 l/heure, dans lequel elle est pulvérisée à température ambiante, au moyen d'une buse bi-fluide de diamètre 2,4 mm, en présence d'air porté à un débit de 100 m<sup>3</sup> normaux par heure et à une pression de 5 bars. Le produit obtenu est ensuite séché par de l'air porté à une température de 100 °C.

On obtient des microparticules d'acétate de cellulose ayant 10 % en poids de fipronil, de forme sensiblement sphérique, de taille comprise entre 1  $\mu\text{m}$  et 50  $\mu\text{m}$ , de préférence entre 5 et 20  $\mu\text{m}$ .

20

Il n'apparaît lors de l'observation au microscope électronique à balayage, au grossissement de 30 000, aucun cristal. On en déduit que le composé est en solution solide dans l'acétate de cellulose. On observe par microscopie électronique à balayage environnementale, à un grossissement de 1000, un échantillon des microparticules obtenues, préparé selon le mode opératoire décrit dans la description. On constate que les microparticules sont creuses et ont la forme d'une coquille d'épaisseur comprise entre 0,5 et 1,5  $\mu\text{m}$ . Ces microparticules ont une forme sensiblement sphérique, plus ou moins aplaties, et présentent sur leur surface des plis ou replis.

30

L'observation des microparticules au microscope électronique à balayage ne fait pas apparaître de pores, ou du moins une taille de pores inférieure à 2 nanomètres, en raison du grossissement utilisé.

#### Exemple III.2

35

On répète l'exemple III.1, en utilisant une solution organique d'acétone contenant:

acétate de cellulose	:	10 %
fipronil	:	0,1 %
acétone	:	89,9 %

On obtient des microparticules d'acétate de cellulose ayant 1 % en poids du  
 5 fipronil et les mêmes caractéristiques de forme et de structures.

### **Exemple III.3**

On répète l'exemple III.1. en utilisant une solution organique d'acétone  
 contenant:

acétate de cellulose	:	10 %
10 fipronil	:	0,01 %
acétone	:	89,99 %

— On obtient des microparticules d'acétate de cellulose ayant 0,1 % en poids du  
 fipronil et les mêmes caractéristiques de forme et de structure.

### **Exemple III.4**

15 On mélange les microparticules préparées selon l'exemple 1 avec les ingrédients  
 pulvérulents suivants, dans les proportions indiquées:

alkyl naphtalène sulfonate de sodium :	2 %
polynaphtalène sulfonate de sodium	10 %
microparticules préparées selon l'exemple 1	88 %

20 On obtient un produit ayant l'aspect d'une poudre dont la mouillabilité est ? et le  
 taux de suspensibilité supérieur à 50 %, se prêtant donc parfaitement au mélange avec  
 l'eau et à la pulvérisation.

### **Exemple III.5**

25 On utilise un tube en verre disposé verticalement dont le diamètre est d'environ 2  
 cm, la hauteur de 15 cm, et l'épaisseur 2 mm, bouché à ses 2 extrémités par un papier  
 d'aluminium. Dans ce tube, on place, en partant du bas :

- sur une hauteur de 5 cm un mélange de fins bâtonnets de bois et de bandelettes de  
 papier, dans lequel sont installés 80 termites ouvriers et 1 termite soldat de l'espèce  
*Reticulitermes santonensis*, puis
- 30 - une couche séparatrice d'agar d'environ 3 cm de hauteur ; puis
- une couche de sable de 5 cm de hauteur traitée (ou non traitée pour le témoin) avec une  
 certaine quantité d'un des échantillons de microparticules préparés selon l'un des  
 exemples 1 à 3 ; puis
- une couche séparatrice d'agar d'environ 1 cm de hauteur ; puis
- 35 - une couche de fines bandelettes de papier de hauteur 1 cm, qui constitue une source de  
 nourriture cible pour les termites.

Les échantillons de microparticules testés sont ceux avec 10 % et 0,1 % de fipronil, décrits dans les exemples III.1 et III.3 respectivement. L'ensemble du contenu du tube est régulièrement ré-humidifié durant la durée du test. Le traitement de la couche de sable est réalisé par incorporation d'une quantité déterminée de microparticules selon l'invention, dans un volume également déterminé de sable, puis homogénéisation de l'ensemble avant prélèvement de l'échantillon placé dans le tube de verre. On dispose ainsi de la quantité ou dose de microparticules appliquée par volume de sable exprimée en poids de fipronil (en mg) par cm<sup>3</sup> de sol. Cette dose volumique, compte tenu des modalités pratiques d'application par les spécialistes, est également exprimée en poids par unité de surface traitée, (ou dose surfacique) en considérant que le produit pénètre dans les conditions de la pratique sur 5 cm de sol. Les doses ainsi appliquées sont indiquées dans le tableau ci-dessous. Durant la durée du test, l'ensemble du dispositif est maintenu dans l'obscurité, sauf au moment des relevés, et à température ambiante. Les relevés sont effectués 1, 2, 3, 4, 7 jours après le début du test, en dénombrant sur le nombre de termites visibles, le nombre de termites morts et le nombre de vivants. On calcule le taux de mortalité égal au nombre de termites morts divisé par le nombre total de termites visibles. Dans le cas du dispositif témoin (avec couche de sable non traitée), les termites explorent la couche de sable sur toute sa hauteur (pénétration de 5 cm, galeries bien visibles), jusqu'à la couche de nourriture cible. Jusqu'à 5 jours après le début du test, le taux de mortalité observé est de 0 %.

Les résultats dans le cas du traitement sont indiqués dans le tableau ci-dessous. Dans ce tableau, la pénétration correspond à la hauteur parcourue dans la couche de sable traitée, 7 jours après début du test, par les termites (longueur maximale des galeries observées).

Dose (en mg/cm <sup>3</sup> )	Dose (en mg/cm <sup>2</sup> )	Teneur en fipronil de la composition (en %)	Taux de mortalité (en %) après					Pénétration (cm)
			1 jour	2 jours	3 jours	4 jours	7 jours	
0,00001	0,5	10	0	10	65	75	90	3,5
		0,1	0	15	75	85	100	2
0,00005	2,5	10	0	60	72	90	100	2
		0,1	0	70	78	80	85	3
0,0001	5	10	0	6	42	70	100	3
0,0005	30	10	0	26	65	82	100	2
0,001	50	10	0	35	75	88	100	1

Les résultats de mortalité montrent une excellente efficacité des compositions

selon l'invention. Par ailleurs, la couche de sable traitée est, pour toutes les doses testées, exemptes de galeries visibles+ sur toute sa hauteur. Autrement dit la couche ainsi traitée constitue une barrière infranchissable.

5           **Exemple IV: Granulés**

**Exemple IV.1: Préparation des granulés**

Pour la préparation des granulés selon l'invention on emploie une extrudeuse bi-vis de laboratoire séparée en 15 zones individuelles. Les vis ont un diamètre de 25 mm et une longueur de 48 cm. La température des différentes zones est la suivante:

- 10           - zone 1           : 30 °C  
             - zones 2 et 3 : 110 °C  
             - zone 4        : 150 °C  
             - zones 5 à 11 : 180 °C  
             - zones 12 à 15 : 190 °C.

15           L'extrudeuse tourne à une vitesse de 150 tours/minute pour obtenir une masse fondue homogène, qui est extrudée au travers d'une buse circulaire pour former un boudin permettant de former au moyen d'un granulateur des granulés de 1 mm de longueur et de 1 mm de diamètre. Le rendement de l'extrudeuse est de 4 kg/h de granulés.

20           On emploie un acétate de cellulose ayant un degré de polymérisation de 220 et un degré d'acétylation de 2,5.

          Le plastifiant est la triacétine.

          On introduit l'acétate de cellulose dans la première zone de l'extrudeuse, le plastifiant dans la deuxième zone de l'extrudeuse dans une proportion en poids de 1 par rapport au poids de l'acétate de cellulose, et le fipronil dans la troisième zone de l'extrudeuse dans une proportion de 5 % en poids.

          On obtient des granulés comprenant en poids 47,5 % d'acétate de cellulose, 47,5 % de plastifiant (triacétine) et 5 % de fipronil.

**Exemple IV.2: Analyse des granulés**

30           Quatre échantillons de granulés contenant respectivement 0%, 0.1%, 1% et 5% en poids de fipronil obtenus par le procédé selon l'exemple IV.1 ont été examinés en microscopie électronique à balayage dans des conditions strictement comparatives.

**1 Méthodes d'observation**

*Sélection aléatoire des échantillons.*

35           Une couche uniforme continue des granulés à étudier est d'abord déposée sur une surface lisse non dure (feuille de carton) ce qui permet d'exercer une légère pression

sur les granulés sans les déformer.

Pour l'observation à l'état natif, un porte-objets standard de microscopie à balayage est recouvert d'un adhésif double face dont la protection est enlevée. L'adhésif est amené au contact du lit de granulés et 20 à 30 granulés sont retenus sur la surface collante. Cet échantillon est conservé au sec en attendant l'étape de métallisation

Pour l'observation de la structure interne, les granulés sont collectés sur un support en matière plastique constitué par la surface arasée d'une capsule d'inclusion pour ultramicrotomie remplie de résine époxy polymérisée, par l'intermédiaire d'une goutte de colle cyanoacrylique (dont la prise est pratiquement instantanée) étalée sur la surface.

#### *Technique de coupe*

— Les échantillons destinés à l'examen de la structure interne sont coupés sur un ultramicrotome équipé d'un couteau de diamant et les surfaces lisses ainsi dégagées subissent immédiatement la métallisation.

#### 15 *Métallisation*

Les échantillons coupés ou non sont transférés dans un appareil à pulvérisation cathodique et reçoivent une couche d'or de 10 nm d'épaisseur environ, sous atmosphère raréfiée d'argon. Ils sont ensuite conservés au dessiccateur jusqu'au moment de l'observation.

#### 20 *Observation*

Les préparations sont observées sous une accélération de 10 KV à l'aide d'un microscope électronique Hitachi S800 équipé d'un canon à émission de champ dont la résolution théorique est meilleure que 2nm.

### **3 Résultats**

#### 25 *Surfaces externes et faces coupées originelles (granulés entiers)*

Les granulés présentent la forme d'un cylindre court dont le diamètre est à peu près égal à la hauteur. Grâce au mode de collecte aléatoire et à la forme grossièrement isodimensionnelle des granulés, ceux-ci peuvent être trouvés fixés soit latéralement soit par leur extrémité, ce qui permet l'observation aussi bien de la surface latérale cylindrique que des sections. Les observations sont faites dans une gamme de grossissements entre 60 et 5000.

Tous les granulés ont le même aspect général lié au mode d'extrusion: les faces latérales sont relativement lisses, avec des traces laissées par la filière tandis que les extrémités sont partiellement coupées transversalement et partiellement cassées.

35 Les granulés témoins ont l'aspect d'une matière amorphe solidifiée, à cassure plus ou moins esquilleuse, assez caractéristique des matières plastiques dures. Aucune

texture cristalline n'est visible sur aucune des faces observées et aucune trace d'hétérogénéité ne peut être vue même aux grossissements les plus élevés.

Les granulés à 0.1, 1, et 5% de matière active ne peuvent pas être distingués du granulé-contrôle à 0%. Aucune trace de texture ni d'hétérogénéité ne se manifeste.  
5 même grossis 5000 fois. L'ajout de la matière active ne modifie en rien l'aspect microscopique des granulés.

*Granulés coupés au microtome (sections fraîches)*

Les sections fraîches réalisées sur les granulés témoins et de concentration inférieure ou égale à 5% ne montrent pas différences. Une surface parfaitement lisse est  
10 observées dans tous les cas.

**4 Commentaires et conclusion**

— Les observations réalisées avec différentes concentrations de Fipronil dans la matrice d'acétate de cellulose montrent que l'ajout de la matière active ne modifie en rien la texture des granulés et qu'aucune forme de cristallisation n'est visible jusqu'à une  
15 concentration égale à 5 %.

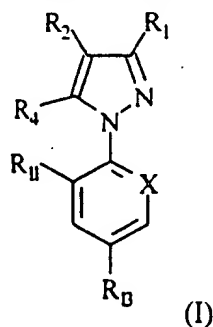
La matière active peut être considérée comme étant à l'état dissous dans la matrice d'acétate de cellulose, considérée à son tour comme un solvant de viscosité « infinie ». On obtient donc une véritable solution solide de fipronil dans l'acétate de cellulose.



## REVENDICATIONS

1. Composition solide d'un dérivé de cellulose insoluble dans l'eau caractérisée en ce qu'elle comprend une quantité efficace d'au moins un dérivé de 1-arylpyrazole.

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le dérivé de 1-arylpyrazole est un composé de formule générale (I)



dans laquelle,

$R_1$  est un atome d'halogène ou un groupe CN ou méthyle ;

$R_2$  est  $S(O)_nR_3$ ;

$R_3$  est un radical alkyl ou haloalkyl;

$R_4$  représente un atome d'hydrogène ou d'halogène; un radical alkyl, haloalkyl,  $NR_5R_6$ ,  $-S(O)_mR_7$ ,  $C(O)R_7$ ,  $-C(O)O-R_7$ ,  $-N=C(R_9)(R_{10})$  ou  $-OR_8$ .

$R_5$  et  $R_6$  représentent indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un radical alkyl, haloalkyl,  $-C(O)alkyl$ ,  $-S(O)_rCF_3$ ; ou  $R_5$  et  $R_6$  peuvent former ensemble un radical alkylene divalent qui peut être interrompu par un ou deux hétéroatomes divalents, tels que l'oxygène ou le soufre;

$R_7$  représente un radical alkyl ou haloalkyl;

$R_8$  représente un radical alkyl, haloalkyl ou un atome d'hydrogène;

$R_9$  représente un radical alkyl ou un atome d'hydrogène;

$R_{10}$  représente un groupe phényl ou hétéroaryl éventuellement substitué par un ou plusieurs atomes d'halogène ou groupes tels que OH, -O-alkyl, -S-alkyl, cyano, ou alkyl;

X représente un atome d'azote trivalent ou un radical  $C-R_{12}$ , les trois autres valences de l'atome de carbone faisant partie du cycle aromatique;

$R_{11}$  et  $R_{12}$  représentent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène ou d'halogène;

$R_{13}$  représente un atome d'halogène ou un groupe haloalkyl, haloalkoxy,

$-S(O)_qCF_3$  ou  $-SF_5$ ;

m,n,q,r représentent, indépendamment l'un de l'autre, un nombre entier égal à 0, 1 ou 2;

sous réserve que, lorsque  $R_1$  est méthyle, alors  $R_3$  est un groupe haloalkyl,  $R_4$  est  $NH_2$ ,  $R_{11}$  est Cl,  $R_{13}$  est  $CF_3$ , et X est N.

3. Composition selon la revendication 2, caractérisée en ce que  $R_1$  est CN, et/ou  $R_3$  est un radical haloalkyl, et/ou  $R_4$  est  $NH_2$ , et/ou  $R_{11}$  et  $R_{12}$  sont indépendamment l'un de l'autre un atome d'halogène, et/ou  $R_{13}$  est radical haloalkyl.

4. Composition selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que le dérivé de 1-arylpirazole est le fipronil.

5. Composition selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que le dérivé de cellulose insoluble est un ester aliphatique de cellulose, de préférence un acétate de cellulose.

6. Composition selon la revendication 5, caractérisée en ce que le dérivé de cellulose insoluble est un acétate de cellulose dont le degré de polymérisation est compris entre 150 et 250 unités, de préférence entre 150 et 220.

7. Composition selon l'une des revendications 5 ou 6, caractérisée en ce que l'acétate de cellulose a un degré d'acétylation compris entre 1,2 et 2,8, de préférence compris entre 1,9 et 2,5.

8. Composition selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisée en ce que la quantité efficace de dérivé de 1-arylpirazole est comprise entre 0,0001 et 50 % en poids, de préférence entre 0,05 et 25 % en poids.

9. Composition selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisée en ce qu'elle se présente sous forme de fibres.

10. Composition selon la revendication 9, caractérisée en ce que la quantité efficace de dérivé de 1-arylpirazole est comprise entre 0,1 et 15 % en poids.

11. Composition selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisée en ce qu'elle se présente sous forme de nappe tissée ou non tissée obtenue avec les fibres selon les revendications 9 ou 10.

12. Composition selon la revendication 11, caractérisée en ce que la quantité efficace de dérivé de 1-arylpirazole est comprise entre 0,01 et 25 g/m<sup>2</sup>, avantageusement comprise entre 0,1 et 10 g/m<sup>2</sup>, voire pour certaines utilisations comprise entre 1 et 5 g/m<sup>2</sup>.

13. Composition selon l'une des revendications 11 ou 12, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre un liant, le rapport pondéral liant/ fibres comprenant le dérivé

de 1-arylpirazole étant compris entre 1 et 20 %, de préférence entre 5 et 15 %.

14. Composition selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisée en ce qu'elle se présente sous forme de particules.

5 15. Composition selon la revendication 14, caractérisée en ce que la quantité efficace de dérivé de 1-arylpirazole est comprise entre 0.05 et 10 % en poids.

16. Composition selon l'une des revendications 13 ou 14, caractérisée en ce que les particules sont des microparticules de forme sensiblement sphérique et d'une taille comprise entre environ 0,3 et environ 200  $\mu\text{m}$ , de préférence entre 1 et 50  $\mu\text{m}$ , encore plus préférentiellement entre 5 et 20  $\mu\text{m}$ .

10 17. Composition selon la revendication 16, caractérisée en ce que les microparticules sont creuses et se présentent sous la forme d'une enveloppe ou coquille d'épaisseur comprise entre 0,1 et 3  $\mu\text{m}$ , de préférence entre 0,5 et 1,5  $\mu\text{m}$ .

18. Composition selon l'une des revendications 13 à 17, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre des agents tensioactifs et/ou des diluants.

15 19. Composition selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisée en ce qu'elle se présente sous forme de granulés.

20 20. Composition selon la revendication 19, caractérisée en ce que la quantité efficace de dérivé de 1-arylpirazole est inférieure à environ 10 % en poids, de préférence inférieure à 7 % en poids, plus préférentiellement comprise entre 0.05 et 5 % en poids.

21. Composition selon l'une des revendications 19 ou 20, caractérisée en ce que les granulés ont une longueur comprise entre environ 0,5 et 2 mm, de préférence d'environ 1 mm, et un diamètre moyen compris entre environ 0,5 et 2 mm, de préférence d'environ 1 mm.

25 22. Composition selon l'une des revendications 19 à 21, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre un agent plastifiant.

30 23. Composition selon la revendication 22, caractérisée en ce que la quantité de plastifiant supérieure ou égale à 10 % en poids par rapport au poids total de la composition, de préférence supérieure à environ 20 % en poids, plus préférentiellement comprise entre 20 et 50 % en poids.

24. Composition selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisée en ce qu'elle est sous forme de poudre.

35 25. Composition selon l'une des revendications 1 à 24, caractérisée en ce que le dérivé de 1-arylpirazole est distribué de façon homogène dans le dérivé de cellulose insoluble.

26. Composition selon la revendication 25, caractérisée en ce qu'elle est sous forme de solution solide.

27. Composition selon l'une des revendications 25 ou 26, caractérisée en ce qu'elle ne comporte sensiblement pas de pores.

5 28. Procédé de préparation des compositions selon l'une des revendications 1 à 27, caractérisé en ce que l'on mélange le cellulose insoluble et les dérivés de 1-arylpyrazoles, seuls ou éventuellement en présence d'un solvant ou d'un additif approprié, puis on leur donne la forme finale appropriée à l'usage qui en sera fait.

10 29. Procédé selon la revendication 28, caractérisé en ce que l'on effectue une fusion du dérivé de cellulose insoluble et des dérivés de 1-arylpyrazoles, seuls ou éventuellement en présence d'un solvant ou d'un additif appropriés.

15 30. Procédé de lutte contre les insectes nuisibles, caractérisé en ce que l'on applique une dose efficace d'au moins un dérivé de 1-arylpyrazole sous la forme d'une composition selon l'une des revendications 1 à 27, en un lieu fréquenté ou susceptible d'être fréquenté par les dits insectes.

31. Procédé selon la revendication 30, caractérisé en ce que les insectes nuisibles sont les termites.